

刊行物 3

144

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287461

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 B 47/04		7306-4H		
C 0 7 D 487/22		7019-4C		
C 0 7 F 1/02		7457-4H		
	1/08	C 7457-4H		
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-80671

(22)出願日 平成5年(1993)4月7日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 田中 洋光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

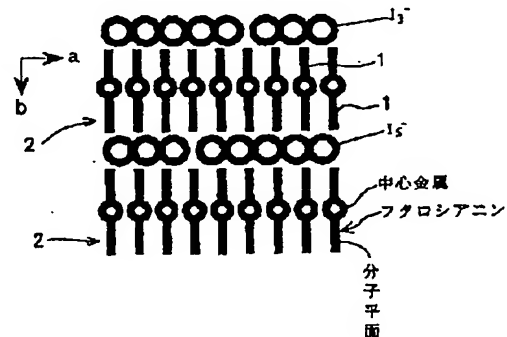
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二色性結晶

(57)【要約】

【目的】 フタロシアニンおよびフタロシアニン誘導体を偏光性材料として使用可能な二色性を発現させる結晶とすること。

【構成】 フタロシアニン、フタロシアニン誘導体、中心金属を導入したフタロシアニン、中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上と沃素とからなり、前記のフタロシアニン、フタロシアニン誘導体、中心金属を導入したフタロシアニンまたは中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上の溶液に該沃素を添加した時に析出する二色性結晶であって、該沃素は二色性結晶中に I_3^- および I_5^- のイオン状態で含まれていることを特徴とし、耐熱性、耐候性に優れた微粒子分散型調光材料として有用な二色性結晶。



45

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フタロシアニン、フタロシアニン誘導

体、中心金属を導入したフタロシアニン、または中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上と沃素とからなり、前記のフタロシアニン、フタロシアニン誘導体、中心金属を導入したフタロシアニンまたは中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上の溶液に該沃素を添加した時に析出する二色性結晶であって、該沃素は二色性結晶中に I_3^- および I_5^- のイオン状態で含まれていることを特徴とする二色性結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の電子材料、光学材料（たとえば偏光板、液晶表示板、粒子分散型表示素子（SPD））として利用される高い二色性を有する二色性結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来光学材料の偏光性フィルムなどには、細長い分子構造をもつ二色性色素や沃素を偏光材料としてポリビニルアルコール（PVA）などのポリママトリックスに染着させて延伸したものが用いられてきた。これら従来の偏光材料は二色性比が大きいものの耐熱性がやや劣るという難点があり、耐熱性の高い色素による高度な二色性を発現する二色性色素が望まれている。

【0003】 フタロシアニンは、光、熱などに対して安定で堅牢性に優れた物質である。このフタロシアニンは、分子中に π 電子共役系が存在するために興味深い種々の電子、光特性を示し、電子写真感光体、太陽電池、光記録材料の素材として注目されている。しかし、フタロシアニンが偏光性材料として用いられることは少ない。これは、フタロシアニン分子が全て平行に整列した結晶を形成しないためである。たとえば、銅フタロシアニン結晶の場合には、分子面が α 型で 52.4° 、 β 型では 89.6° 傾いている。このため、フタロシアニンの分子内では遷移モーメントの向きが分子面内に限られ、大きな二色性を有しているにもかかわらず結晶としてみたときには二色性が小さい。

【0004】 このフタロシアニンを二色性色素として用いるためには、偏光を発現するように結晶中のフタロシアニン分子の分子配向を制御する必要がある。従来フタロシアニンの分子配向を制御する方法の一つとして、アルキル置換フタロシアニンをを用いて二色性を有するLB膜を作製する方法がある（特開平3-262639号）。

【0005】 他のフタロシアニン分子の配列制御方法としてMarksらは、J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 6702-6713で、ニッケルフタロシアニン沃素化合物を合成し、得られた単結晶のX線構

造解析から沃素化合物結晶がニッケルフタロシアニンの積層したカラムの束の隙間に沃素が入り込んだ構造となっていることを明らかにしている。この結果より、フタロシアニンの結晶構造が沃素錯体を形成することによって変更可能であると考えられる。

【0006】 しかしながら、フタロシアニンは一般的に多結晶性粒子（粒径数百Åの微細な結晶の集合体で全体として分子面配向はばらばらとなっている）として得られるために、溶媒に不溶性のフタロシアニンをを用いた場合は、得られるフタロシアニン沃素化合物も多結晶性となる。フタロシアニン粒子を二色性色素として用いる場合には、結晶粒子がそれぞれ単結晶（粒径が数 μm ～数 mm ）であるとき始めて二色性（光の偏光面が変化することにより特定波長帯の光の透過率が著しく変化すること）を発現するのであって、結晶粒子が多結晶性である場合には、個々の結晶粒子は二色性を示さない。したがって、従来のフタロシアニンをを用いた場合、個々の結晶粒子が二色性を示すものは容易に得られなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、耐熱性、耐候性に優れたフタロシアニンおよびその誘導体系の物質を偏光材料として使用可能な二色性結晶とすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、耐熱性、耐候性に優れたフタロシアニンおよびフタロシアニン誘導体と沃素の錯体化合物や、これらに中心金属を導入したもの（以下これらを一括して「フタロシアニン類」と言うこともある。）を二色性結晶とすべく鋭意検討した結果、フタロシアニンおよびフタロシアニン誘導体を溶解した溶液に沃素を添加した時に沈降として生成する結晶が二色性を有することを見出して得られたものである。

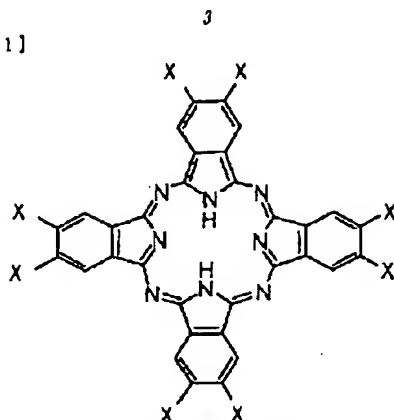
【0009】 すなわち、本発明の二色性結晶は、フタロシアニン、フタロシアニン誘導体、中心金属を導入したフタロシアニン、または中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上と沃素とからなり、前記のフタロシアニン、フタロシアニン誘導体、中心金属を導入したフタロシアニンまたは中心金属を導入したフタロシアニン誘導体の一種または二種以上の溶液に該沃素を添加した時に析出する二色性結晶であって、該沃素は二色性結晶中に I_3^- および I_5^- のイオン状態で含まれていることを特徴とする。

【0010】 ここでいうフタロシアニン誘導体とは、化1式に示すフタロシアニン骨格のベンゼン環上のX位には、少なくとも1つが、窒素、酸素、硫黄、ハロゲン、珪素、燐などの原子を含む置換基または不飽和結合を含む炭素鎖からなるアルキル基の置換基を有するものである。また、該フタロシアニン誘導体はベンゼン環を他の芳香族環で置換されたものであってもよい。

【0011】

46

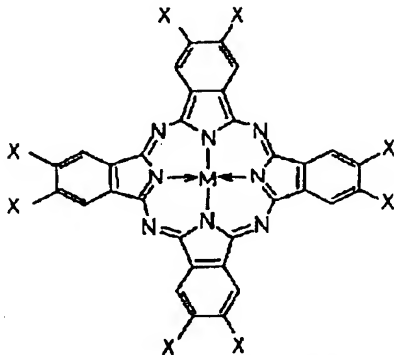
【化1】



【0012】さらに中心金属は化2式中のMに相当し、Na、Kなどのアルカリ金属、Mg、Beなどのアルカリ土類金属、Al、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sbや、遷移金属のCr、Mn、Fe、V（あるいはVO）、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Os、Pt、Pdなどや、ランタニド、アクチニドのDy、Er、Eu、Gd、La、Nd、Tb、Yb、Tmなどである。また、これら金属にはCN⁻やO、S、ハロゲン化物のイオン、ピリジン、ピラジンなどのような対イオンなどの配位子が配位していてもよい。

【0013】

【化2】



【0014】この二色性結晶は、図5の模式図に示すようにフタロシアニン類の分子1が多数平行に積層したカラム2がI₃⁻、I₅⁻のイオン状態の沃素により接合された形状の結晶構造を有している。これはフタロシアニン結晶構造が単体のときと異なる構造に変化し、結晶粒子がそれぞれ単結晶となり二色性を発現していると考えられる。

【0015】すなわち、フタロシアニン類のうちフタロシアニンを例にとって説明すれば、フタロシアニンを上記のような沃素錯体とすることにより、フタロシアニン環の環平面が互いに平行になるように配列した結晶を形

(3)

成する。このためフタロシアニンの遷移モーメントが巨視的な異方性を生じ、二色性が発現する。また、フタロシアニンと沃素種であるI₃⁻、I₅⁻との間で電荷移動が生じることによって可視スペクトルに新たな吸収を生じる。この吸収は遷移モーメントが結晶中で偏光性となるように分子が空間的に配置された構造の場合に生じるのであり、二色性が発現することは電荷移動が起きている。この電荷移動が起きやすいことは、結晶粒子の二色性がより大きくなる。

【0016】上記のような結晶構造とするには、フタロシアニン溶液に沃素を添加することによりフタロシアニンと沃素との間で電荷移動が起こり、フタロシアニン結晶中に沃素がI₃⁻、I₅⁻の形で含まれるようになり図5の模式図に示すような二色性を示しやすい構造の結晶が生成される。ところが、フタロシアニンの溶解度の低い溶媒中、いわゆるサスペンションの状態でフタロシアニンの沃素錯体を形成すると不均一系での結晶生成となる。このためフタロシアニンの環平面の配向が揃った単結晶を得ることができない。

【0017】上記のようにフタロシアニンの環平面の配向が揃ったフタロシアニン沃素化物を形成するには、フタロシアニンを有機溶媒に溶解させることが必要である。ところが、フタロシアニンは、フタロシアニン環同士が重なって強く引き合うために溶媒に対する溶解性が極めて低い。このためフタロシアニンを溶媒に可溶とするため本発明では、1. 中心金属にNa、Li、Alなどの特定の金属を導入してフタロシアニン環同士の重りを弱めた中心金属を導入したフタロシアニンをを用いる、2. フタロシアニンのベンゼン環上に少なくとも1以上のアルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基、アミノ基、カルボキシ基などのバルキーな置換基を導入してフタロシアニン環同士の重りを弱める、3. 中心金属と置換基の両者を有するフタロシアニン誘導体を使用する。これによりフタロシアニン類はフタロシアニン環の平面の重なり合いが乱され溶媒和をうけて溶媒にたいする溶解性が大きくなる。このようにフタロシアニン類が溶解された均一系の溶液にイオン化可能な沃素が添加されるとフタロシアニンの環平面の揃った単結晶が得られる。

【0018】これは、たとえば、置換基を有しない無置換フタロシアニンで中心金属にNi²⁺、Cu²⁺などの遷移金属を有するものは溶媒に不溶性であるが、アルカリ土類金属であるMg²⁺や、アルカリ金属であるNa⁺、Li⁺を中心金属に導入したフタロシアニンでは、大きな溶解性を示す。これは中心金属がフタロシアニン環の配位子場にとじこめられないことによりフタロシアニン環平面から金属がはみ出し、環同士の重なり合いが妨げられたためである。このようなフタロシアニン環同士の重なり合いを妨げることは、フタロシアニン環のペリフェラル置換によっても可能である。このタイプで溶解度を

特開平6-287461

47

(4)

5
向上している例としてテトラローブチルフタロシアニン銅(I I)、オクタブトキシフタロシアニン銅(I I)などの置換基と中心金属とが導入されたフタロシアニンがある。

【0019】また、中心金属に強く軸配位する配位子が存在する場合にもフタロシアニン類同士の重なり合いが妨げられ、無置換のフタロシアニンでも溶解性が向上するものがある。このようなものとしてCr-F、Al-Clを中心金属とするフタロシアニンがある。上記のフタロシアニン類を溶解する溶媒としては、たとえば、中心金属にNa、Li、Alを有するフタロシアニンの場合は、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、ピリジンなどの極性の大きなドナー性溶媒を用いることができる。また、置換フタロシアニン誘導体にテトラローブチルフタロシアニン銅、オクタブトキシフタロシアニン銅などを用いる場合には、溶媒としてDMF、DMSOの他にそれよりも極性の小さいテトラクロロエタンのような溶媒も使用できる。

【0020】二色性のフタロシアニン沃素錯体を合成する際には、フタロシアニン類が溶媒であるDMSO、DMFに対して $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度以上の溶解度を有していることが好ましい。フタロシアニン類とハロゲン化物との錯体の安定性は、ハロゲン化物の電気陰性度によって決められる。したがって、電気陰性度の大きな原子番号の小さいハロゲン化物ほど錯体形成の安定化エネルギーが大きく、フタロシアニンと安定な錯体を作ると考えられる。ところが、原子番号の小さいものは同時に酸化力も大きいので、フタロシアニン類の酸化が起こりやすくなり、フタロシアニン類とハロゲン化物との分解とは別のフタロシアニン類とハロゲン化物との反応により分解が起こる。沃素はそれらの条件のバランスがとれたハロゲン化物であると同時に、沃素は I_3^- 、 I_5^- などのポリ沃素イオンとしても包接錯体を作りやすいという特徴をもっており、その意味からもハロゲン化物のうち特に好ましい。また、ポリ沃素イオンは I_5^- の方が I_3^- よりもカラムの接合範囲が大きくその分二色性結晶生成に有利となる。

【0021】なお、本発明の二色性結晶を作製するにあたり、二種以上のフタロシアニン類を併用しても良い。フタロシアニン沃素錯体の熱的な安定性をDSCで調べると、ナトリウムフタロシアニン、銀フタロシアニン、リチウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニンは、室温から300℃までの範囲で沃素の脱離、フタロシアニンと沃素との反応による吸、発熱ピークは認められず安定である。また、テトラブトキシフタロシアニン銅の場合には、258℃にピークがみられた。このピークは該当温度で沃素の脱離あるいは沃素とフタロシアニンとの反応が起こっていると考えられるが、これ以下の温度では安定な結晶である。したがって、本発明のフタ

6
ロシアニン沃素錯体類は高温領域まで熱的に安定であり、二色性色素として有用である。

【0022】

【作用】本発明の二色性結晶は、フタロシアニン類の沃素化合物で沃素が I_3^- 、 I_5^- の状態で含まれている。このため結晶中でフタロシアニン類平面が互いに平行となるように配列しており、遷移モーメントの巨視的な異方性を生じ、フタロシアニン類と I_3^- 、 I_5^- との間で電荷移動が生じて可視スペクトルに新たな吸収を生じ大きな二色性を示す結晶となる。しかもフタロシアニン類は耐熱性、耐候性を有するので微粒子分散型調光材料として使用することができる。

【0023】

【実施例】以下実施例により具体的に説明する。

(実施例1) ナトリウムフタロシアニン100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに溶解して3日間攪拌した。その後、140℃で2分間加熱して1日放置した。次いで、N、N-ジメチルホルムアミドを減圧下で留去し、10時間60℃で真空乾燥して黒色粉末として100mgの沃素化ナトリウムフタロシアニン結晶を得た。この結晶は、針状で、二色性比および透過率は、偏光顕微鏡下での明状態と暗状態とをCCDビデオカメラで記録し、記録画像の結晶上の各点での明るさを画像解析装置(PLAS製LA-555WS)で数値化したものから求めた。結果を表1に示す。この試料のラマン散乱の測定によって錯体中に I_3^- 、 I_5^- に対応する110、170 cm^{-1} の散乱ピークが認められた。

(実施例2) リチウムフタロシアニン100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに溶解して3日間攪拌した。その後、140℃で2分間加熱して1日放置した。次いで、N、N-ジメチルホルムアミドを減圧下で留去し、10時間60℃で真空乾燥して黒色粉末として100mgの沃素化リチウムフタロシアニン結晶を得た。この結晶は、針状で、二色性比は6.9、透過率は、明時69%、暗時10%であり他の結果と共に表1に示す。この試料のラマン散乱の測定によって錯体中に I_3^- 、 I_5^- に対応する110、170 cm^{-1} の散乱ピークが認められた。

(実施例3) テトラスルホン酸ナトリウムフタロシアニン銅100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに溶解して3日間攪拌した。その後、140℃で2分間加熱して1日放置した。次いで、N、N-ジメチルホルムアミドを減圧下で留去し、10時間60℃で真空乾燥して黒色粉末として100mgのテトラスルホン酸ナトリウムフタロシアニン銅沃素化合物の結晶を得た。この結晶は、針状で、二色性比は6.7、透過率は、明時92%、暗時58%であった。他の結果と共に表1に示す。この試料のラマン散乱の測定によって錯体中に I_3^- 、 I_5^- に対応する110、170 cm^{-1} の

特開平6-287461

48

(5)

8

散乱ピークが認められた。

(実施例4) テトラ-*t*-ブチルフタロシアニン銅100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに溶解して3日間攪拌した。その後、140℃で2分間加熱して1日放置した。次いで、N、N-ジメチルホルムアミドを減圧下で留去し、10時間60℃で真空乾燥して黒色粉末として100mgのテトラ-*t*-ブチルフタロシアニン銅沃素化合物の結晶を得た。この結晶は、針状で、二色性比は4.9、透過率は、明時71%、暗時21%であった。他の結果と共に表1に示す。この試料のラマン散乱の測定によって錯体中に I_3^- 、 I_5^- に*

*対応する110、170 cm^{-1} の散乱ピークが認められた。

(実施例5) 他のフタロシアニン誘導体の沃素化合物の合成も基本的に実施例1~4と同様におこなった。得られた結晶の二色性比、明状態、暗状態の透過率および結晶の色を表1に示す。二色性比は吸光度(暗状態)/吸光度(明状態)で算出した。この試料のラマン散乱の測定によって錯体中に I_3^- 、 I_5^- に対応する110、170 cm^{-1} の散乱ピークが認められた。

【0024】

【表1】

実施例	中心金属	置換基	透過率/明	透過率/暗	二色性比/R	二色性比/G	二色性比/B	色
1	Na	—	0.72	0.21	7.68	4.83	3.95	茶
2	Li	—	0.69	0.10	6.91	5.25	8.50	青
3	Cu	SO ₂ Na	0.92	0.58	7.54	8.64	3.87	青
4	Cu	<i>t</i> -Bu	0.71	0.20	4.44	5.32	5.01	青
5	H	BuO	0.84	0.71	1.42	2.61	2.46	茶
5	Ma	—	0.35	0.29	1.00	1.40	1.22	青
5	Si	—	0.42	0.10	2.57	2.81	2.99	青
5	Al-Cl	—	0.77	0.51	1.93	6.55	3.50	青
5	Cr-F	—	0.85	0.33	2.46	2.76	2.75	青
5	Mn	—	0.47	0.19	2.27	2.16	3.29	茶
5	Cu	BuO	0.84	0.17	3.76	4.33	4.75	茶
5	Ag	—	0.69	0.23	3.99	4.58	3.59	青

注：R=赤色光線、G=緑色光線、B=青色光線による二色性比。明：光透過、暗：光遮断状態

【0025】(実施例6) テトラ-*t*-ブチルフタロシアニン銅100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに溶解させた時に生成する析出物をガラス板とガラス板の間に挟み、図2に示すように一方向

(a)に剪断を加えるとテトラ-*t*-ブチルフタロシアニン銅沃素化合物が配向した膜を得ることができた。この膜を剪断方向に平行な方向と垂直な方向に偏光面を有する直線偏光を入射して観察したところ、平行な場合にはうすい黄色、垂直な場合は濃い青色を呈した。それぞれの場合の透過光スペクトルを図3に示す。二色性比は500nmで3.7、600nmで9.4、700nmで4.5と高い値を示した。この試料のラマン散乱の測定により図4に示すようにa軸方向、b軸方向ともに錯体中の I_3^- 、 I_5^- に対応する110、170 cm^{-1} の散乱ピークが認められた。しかし、a軸方向の散乱ピークの方が大きい。

【0026】フタロシアニン分子は可視光線の吸光度に

異方性があり、図1に示すように分子平面の方向に大きな吸光係数を有している。一方、ポリ沃素イオンは、ラマンスペクトルの散乱強度に大きな異方性を有しており、図1に示すように分子軸に一致する方向に大きく散乱が起こる。したがって、得られた試料のラマンスペクトルと可視吸収スペクトルの異方性を調べることで分子の配向状態を知ることができる。これから、フタロシアニンの分子平面が図5のa軸の垂直平面内にあることがわかる。また、沃素の存在形態が I_3^- 、 I_5^- であり、両者のいずれも軸方向がa軸に一致していることがわかった。立体的なパッキングの要請を考慮すると、これらフタロシアニン沃素化合物の構造は図5のようであると結論される。

(比較例1) ニッケルフタロシアニン銅100mgと沃素30mgをN、N-ジメチルホルムアミドに分散させて3日間攪拌した。その後、140℃で2分間加熱して1日放置した。その後、N、N-ジメチルホルムアミド

49

(6)

9

を減圧下で留去し、10時間60℃で真空乾燥して黒色粉末として100mgのニッケルフタロシアニン銅沃素化合物の結晶を得た。この結晶は、顕微鏡下で二色性を全く示さなかった。この試料のラマン散乱の測定によって I_3^- に対応する散乱ピークが認められた。

【0027】なお、沃素を含まないナトリウムフタロシアニン、リチウムフタロシアニン、テトラスルホン酸ナ*

10

*トリウムフタロシアニン銅、テトラ- α -チルフタロシアニン銅などを顕微鏡下で観察したが、二色性は全く示さなかった。表2に比較例の化合物の二色性を測定した結果を示す。表2に示すように二色性比は1.0であり透過率は明状態と暗状態とが同じであった。

【0028】

【表2】

フタロシアニン銅導体	二色性比			透過率	
	赤	緑	青	明	暗
フタロシアニンニッケル銅沃素化合物	1.0	1.0	1.0	0.2	0.2
ナトリウムフタロシアニン	1.0	1.0	1.0	0.2	0.2
リチウムフタロシアニン	1.0	1.0	1.0	0.1	0.1
テトラスルホン酸ナトリウムフタロシアニン銅	1.0	1.0	1.0	0.4	0.4
テトラ- α -チルフタロシアニン銅	1.0	1.0	1.0	0.2	0.2

【0029】

【発明の効果】このような二色性結晶は、偏光フィルムの材料として用いられる他、絶縁流体中に微結晶を分散し、電場による配向制御で透過率を変化させる微粒子分散型調光材料に用いることができる。特にフタロシアニンが耐熱性、耐候性に優れことから、自動車、屋外ディスプレイなど過酷な条件でも使用できる。粒子の形状は、偏光フィルムとして用いる場合には、形状異方性の大きい針状が好ましく、微粒子分散型調光材料の場合は繊維状あるいは針状が好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この図はラマンスペクトルの散乱および可視

光線の異方性を説明する模式図でaは I_3^- イオン、bは I_5^- イオンのラマン散乱を、cはフタロシアニンの可視光線吸収の様子を示すものである。

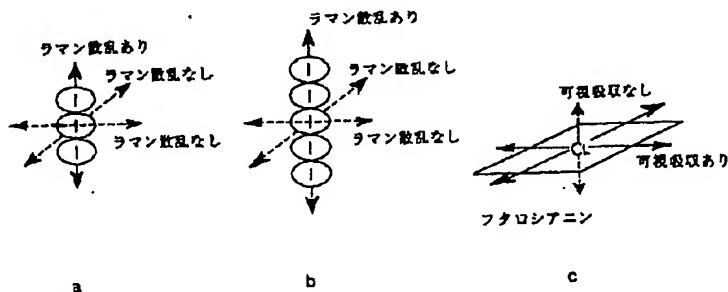
【図2】 この図は実施例6の試料の偏光フィルム作製の際に加えた剪断方向を示す模式図である。

【図3】 この図は実施例6の試料のa軸方向とb軸方向の可視光線吸収スペクトルである。

【図4】 この図は実施例6の試料のa軸方向とb軸方向のラマンスペクトルである。

【図5】 この図は実施例6の二色性結晶中のフタロシアニン分子および沃素イオンの積層構造を示す模式図である。

【図1】

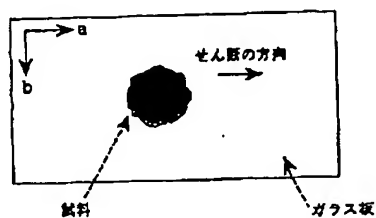


特開平6-287461

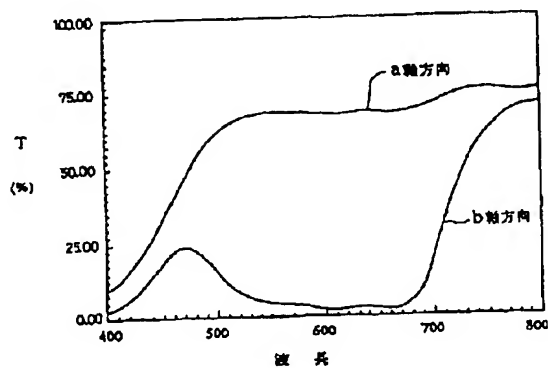
fo

(7)

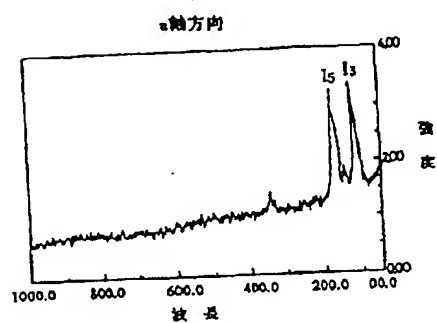
【図2】



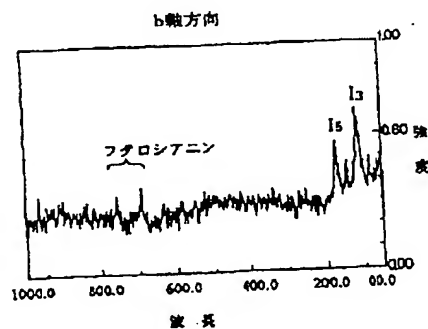
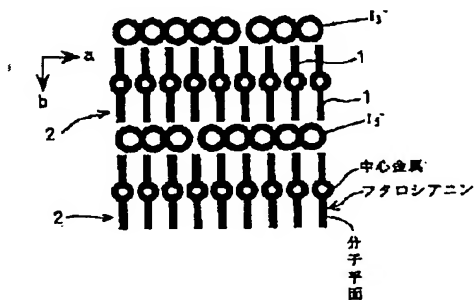
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

G 0 2 B 1/02

識別記号

庁内整理番号

8807-2K

F I

技術表示箇所

特開平6-287461

51

(8)

(72)発明者 竹内 久人
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 白杵 有光
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 戸島 和夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 白澤 淳
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 小林 愛
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内